(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 23. Juni 2005 (23.06.2005)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/056635 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 65/00, 65/26
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013934
- (22) Internationales Anmeldedatum:

8. Dezember 2004 (08.12.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 58 213.4 12. Dezember 2003 (12.12.2003) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENNING, Torsten [DE/DE]; Wiesbadener Weg 8, 65812 Bad Soden (DE). WAGNER, Rainer [DE/DE]; Lohnerstrasse 14, 84508 Burgkirchen (DE).
- (74) Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: POLYETHYLENE GLYCOL AND PRODUCTION OF THE SAME
- (54) Bezeichnung: POLYETHYLENGLYKOL UND DESSEN HERSTELLUNG
- (57) Abstract: The invention relates to a polyethylene glycol with a residual content of less than 30 ppm aldehyde, defined as formaldehyde according to the monograph 07/2003:1444 Macrogols in the Eur. pharmacopoeia. Said polyethylene glycol is obtained by the ethoxylation of monoethylene glycol in the presence of an alkaline catalyst. The monoethylene glycol is obtained by distillation from a glycol mixture consisting essentially of monoethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and higher glycols, at a pressure of less than 40 hPa and a temperature of between 90 and 200 °C.
- (57) Zusammenfassung: Polyethylenglykol mit einem Restgehalt von weniger als 30 ppm Aldehyd, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 "Macrogole", wird beansprucht. Dieses Polyethylenglykol erhält man durch Ethoxylierung von Monoethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, wobei man ein Monoethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von weniger als 40 hPa und einer Temperatur von 90 bis 200°C gewonnen wird.



## Polyethylenglykol und dessen Herstellung

- Die Erfindung betrifft Polyethylenglykole mit einem niedrigen Aldehydgehalt und ein Verfahren zu dessen Herstellung.
- Polyethylenglykole mit der allgemeinen Formel H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH mit n gleich 4 bis 900 entsprechend mittleren Molmassen von 180 bis 40000, die allgemein durch Polymerisation von Ethylenoxid an Wasser oder Mono-, Di- oder Triethylenglykol hergestellt werden, werden aufgrund Ihrer interessanten Eigenschaften in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten eingesetzt.
- oberflächlichen Kontakt mit der Haut von Lebewesen, speziell Menschen, oder wird auch Menschen oder Tieren oral oder parenteral verabreicht.

  Solche Anwendungen sind beispielsweise Lösungsmittel für Wirkstoffe, Aromastoffe beziehungsweise Riechstoffe eingesetzt in medizinischen Tropfen, Injektionslösungen, Nahrungsergänzungsmitteln, Tabletten, Salben, Sticks, Suppositorien oder Gelatinekapseln; Weichmacher für Überzüge von

Bei einer großen Zahl dieser Anwendungen kommt das Polyethylenglykol in

- Filmtabletten; Bindemittel in Tabletten; Feuchthaltemittel in Zahnpasten; Feuchtigkeitsspender und/oder Konditioniermittel in Duschbädern, Shampoos, Cream rinse Spülungen, Treatment Haarkuren, Seifen, Flüssigseifen, Haarsprays, Haargelen, After Shave Produkten, Gesichtsmasken, Sonnenschutzprodukten, Cremes oder Lotionen; Bestandteil von mehrphasigen Produkten wie
- Zweiphasenduschbädern, Zweiphasenschaumbädern oder Dreiphasenölbädern; sowie Wirkstoff in Augentropfen, Laxantien oder antiapoptotisch wirkenden Lösungen.
- Wichtig für diese Anwendungen ist es, den Gehalt an für den lebenden
  Organismus schädlichen Nebenprodukten in diesen Polyglykolen so gering wie irgend möglich zu halten. Zu diesen Nebenprodukten zählen insbesondere Aldehyde, besonders Formaldehyd.

Für den Einsatz in pharmazeutischen Produkten fordert deshalb die Monografie 07/2003:1444 "Macrogole" in der Europäischen Pharmakopoe (Ph. Eur.) 4.5 (gültig seit Juli 2003) einen maximalen Aldehydgehalt, bestimmt als Formaldehyd in stark saurer Lösung, von maximal 30 ppm, in besonderen Anwendungen von maximal 15 ppm.

Marktübliches Polyethylenglykol zeigt jedoch häufig einen Aldehydgehalt (bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 "Macrogole") der deutlich höher liegt, typischerweise bei 40 bis 100 ppm. Dieser Gehalt an Aldehyd ist bedingt durch den Herstellprozess für Polyethylenglykol. Üblicherweise geht man so vor, dass man durch Reaktion von Wasser und Ethylenoxid zunächst eine Mischung herstellt, die im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen besteht (Glykolmischung). Diese Glykolmischung wird destillativ getrennt. Bei diesem Prozess erfolgen Abbaureaktionen durch die hohe

15 Temperaturbelastung im Verlauf der destillativen Trennung der Glykolmischung. Das so gewonnene Mono-, Di- oder Triethylenglykol dient dann als Ausgangsprodukt zur Herstellung des eigentlichen Polyethylenglykols, indem an diese Glykole in an sich bekannter Weise Ethylenoxid unter basischer Katalyse

20

25

30

additiert wird.

oben beschrieben.

5

Auch der vor der Ethoxylierung zu Polyethylenglykol häufig durchgeführte Trocknungsschritt bei hohen Temperaturen von bis zu 150°C, wie er in EP 1 245 608 beschrieben ist, fördert weiterhin die Bildung von Aldehyden. Diese Aldehyde finden sich anschließend in den durch Ethoxylierung der Ausgangsglykole hergestellten Polyethylenglykolen wieder.

Auch nach EP 1 245 608 durch Ethoxylierung von Triethylenglykol hergestelltes Polyethylenglykol mit einer niedrigen mittleren Molmasse von 190 bis 1050 zeigt einen Aldehydgehalt (bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 "Macrogole") der typischerweise bei 40 bis 100 ppm liegt. Dies liegt vermutlich daran, dass auch dort ein Triethylenglykol zum Einsatz kommt, das unter hoher Temperaturbelastung aus der Glykolmischung gewonnen wurde, wie

Ein Aldehydgehalt oberhalb der gewünschten Grenze von maximal 15 beziehungsweise 30 ppm (gemessen als Formaldehyd) ist in vielen Anwendungen nicht akzeptabel. Besonders in Anwendungen, die den lebenden Menschen mit einbeziehen, wie etwa kosmetische und pharmazeutische Anwendungen, muss der Aldehydgehalt so niedrig wie möglich liegen. Es stellte sich daher die Aufgabe, Polyethylenglykole mit einem niedrigen Aldehydgehalt bereitzustellen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Polyethylenglykol mit niedrigem Aldehydgehalt aus Monoethylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol herstellbar ist, wenn man diese Glykole unter wesentlich schonenderen Bedingungen aus dem Glykolgemisch gewinnt.

10

15

Gegenstand der Erfindung ist Polyethylenglykol mit einem Restgehalt von weniger als 30 ppm Aldehyd, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monographie 07/2003: 1444 "Macrogole". Vorzugsweise enthält das Polyethylenglykol weniger als 15 ppm Aldehyd bestimmt als Formaldehyd nach der genannten Methode. Das Polyethylenglykol hat vorzugsweise eine mittlere Molmasse von 190 bis 40.000, besonders bevorzugt von 190 bis 1050 und insbesondere von 190 bis 210.

20 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyethylenglykols erfolgt im Prinzip auf die oben beschriebene Weise, die an sich bekannt ist, nämlich Herstellung einer Glykolmischung im wesentlichen bestehend aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, durch Reaktion von Wasser und Ethylenoxid, destillative Trennung dieser Glykolmischung in die drei genannten Glykole und Addition von 25 Ethylenoxid unter basischer Katalyse an die aufgetrennten niederen Glykole. Erfindungswesentlich sind hierbei die physikalischen Parameter für die destillative Aufarbeitung der Glykolmischung. So soll das Monoethylenglykol durch Destillation im Vakuum (0 bis 40 hPa) und 90 bis 200°C, bevorzugt bei 5 bis 20 hPa und 100 bis 150°C, besonders bevorzugt bei 10 hPa und 120°C aus der 30 Glykolmischung gewonnen werden, Diethylenglykol durch Destillation bei 0 bis 40 hPa und 100 bis 220°C, bevorzugt bei 5 bis 20 hPa und 10 bis 180°C, besonders bevorzugt bei 10 hPa und 150°C aus der Glykolmischung gewonnen

5

10

15

werden und Triethylenglykol das durch Destillation bei 0 bis 40 hPa und 140 bis 250°C, bevorzugt bei 5 bis 10 hPa und 140 bis 160°C, besonders bevorzugt bei 5 hPa und 140°C aus einer Glykolmischung gewonnen werden. Durch diese schonende Herstellung enthält das jeweilige Ausgangsglykol einen sehr niedrigen Aldehydgehalt, wodurch das daraus durch anschließende Ethoxylierung resultierende Polyethylenglykol ebenfalls einen niedrigen Aldehydgehalt aufweist. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Verminderung des Aldehydgehalts besteht darin, dass als basischer Katalysator bei der Addition von Ethylenoxid an das Mono-, Dioder Triethylenglykol trockenes Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid, bevorzugt trockenes Natriumhydroxid, verwendet wird. Dadurch kann auf die in EP 1 245 608 beschriebene Trocknung verzichtet werden, um thermische Belastung des Glykols und damit einhergehende Aldehydbildung während des Trocknungsschritts zu vermeiden. Dadurch weist auch das daraus resultierende Polyethylenglykol den gewünschten niedrigen Aldehydgehalt auf. Prinzipiell ist es jedoch nicht ausgeschlossen, die in EP 1 245 608 beschriebene Trocknung der Ausgangsglykole durch Erhitzen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu kombinieren.

Die Addition des Ethylenoxids an das Mono-, Di- oder Triethylenglykol erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise bei 80 bis 230°C, vorzugsweise 120 bis 180°C und einem Druck von 0 bis 1 MPa, vorzugsweise 0,2 bis 0,6 MPa in Gegenwart einer stark alkalischen Substanz wie Na- oder KOH entsprechend den Angaben in EP 1 245 608.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung ohne sie jedoch darauf einzuschränken. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1: Herstellung von Polyethylenglykol mit mittlerer Molmasse von 200:

7491 kg Triethylenglykol, das durch schonende Destillation bei 5 hPa und 140°C aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, gewonnen wurde, wurden mit 5 kg 50 %iger, wässriger Natriumhydroxidlösung als Katalysator versetzt und für

1 Stunde bei 110°C und Vakuum getrocknet. Dann wurden 2498 kg Ethylenoxid gasförmig in Stickstoffatmosphäre zugegeben und die Reaktion durch Neutralisation des Katalysators mit 6 kg 90 %iger Milchsäure beendet. Der Aldehydgehalt, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 "Macrogole", lag bei 13 ppm.

5

Beispiel 2: Herstellung von Polyethylenglykol mit mittlerer Molmasse von 200:

7491 kg Triethylenglykol, das durch schonende Destillation bei 5 hPa und 140°C aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, gewonnen wurde und danach einen Wassergehalt von 0,04 % aufwies, wurden mit 2,5 kg Natriumhydroxidpellets als Katalysator versetzt. Dann wurden 2498 kg Ethylenoxid gasförmig in Stickstoffatmosphäre zugegeben und die Reaktion durch Neutralisation des Katalysators mit 6 kg 90 %iger Milchsäure beendet.

Der Aldehydgehalt, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 "Macrogole", lag bei 13 ppm.

WO 2005/056635 PCT/EP2004/013934

#### Patentansprüche:

1. Polyethylenglykol mit einem Restgehalt von weniger als 30 ppm Aldehyd, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 "Macrogole".

5

- 2. Polyethylenglykol nach Anspruch 1 mit einem Restgehalt von weniger als 15 ppm Aldehyd.
- 3. Polyethylenglykol nach Anspruch 1 oder 2 mit einer mittleren Molmasse von 10 190 bis 40.000.
  - 4. Polyethylenglykol nach Anspruch 1 oder 2 mit einer mittleren Molmasse von 190 bis 210.
- Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Monoethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Monoethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren
   Glykolen, bei einem Druck von weniger als 40 hPa und einer Temperatur von 90 bis 200°C gewonnen wird.
  - 6. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Monoethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Monoethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von 5 bis 20 hPa und einer Temperatur von 100 bis 150°C gewonnen wird.

30

25

7. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Monoethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein

WO 2005/056635 PCT/EP2004/013934

Monoethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von 10 hPa und einer Temperatur von 120°C gewonnen wird.

5

10

25

- 8. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Diethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Diethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von weniger als 40 hPa und einer Temperatur von 100 bis 220°C gewonnen wird.
- Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder
   mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Diethylenglykol in
   Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein
   Diethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung,
   bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren
   Glykolen, bei einem Druck von 5 bis 20 hPa und einer Temperatur von 120 bis
   180°C gewonnen wird.
  - 10. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Diethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Diethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di- und Triethylenglykol, bei einem Druck von 10 hPa und einer Temperatur von 150°C gewonnen wird.
- 11. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung Triethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Triethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren

Glykolen, bei einem Druck von weniger als 40 hPa und einer Temperatur von 140 bis 250°C gewonnen wird.

- 12. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung Triethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Triethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von 5 bis 10 hPa und einer Temperatur von 140 bis 160°C gewonnen wird.
- 13. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung Triethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Triethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykolmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von 5 hPa und einer Temperatur von 140°C gewonnen wird.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass man als basischen Katalysator ein trockenes Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid einsetzt.
- 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13 dadurch gekennzeichnet,25 dass man als basischen Katalysator trockenes Natriumhydroxid einsetzt.
  - 16. Verwendung des Polyethylenglykols als Hilfsmittel oder Wirkstoff in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In atlonal Application No

			PCT/EP2004	4/013934			
A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C08G65/00 C08G65/26	•					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
<del></del>	SEARCHED		•				
Minimum do IPC 7	currentation searched (classification system followed by classification ${\tt C08G}$	on symbols)					
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are inclu	ded in the fields se	earched			
Electronic da	ata base consulted during the International search (name of data baterna]	se and, where practical,	search lerms used				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<del></del>		<del> </del>			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages		Relevant to claim No.			
Х	EP 0 850 972 A (BASF CORPORATION) 1 July 1998 (1998-07-01) page 3, line 10 - page 6, line 9 abstract; claims 1-8; examples A-			1–16			
х	EP 1 065 193 A (INEOS, NAAMLOZE VENNOOTSCHAP) 3 January 2001 (200 paragraph '0015! – paragraph '006 abstract; claims 1-31			1–16			
Х	EP 0 539 167 A (ORTHO PHARMACEUT) CORPORATION) 28 April 1993 (1993- page 3, line 14 - page 5, line 51 abstract; claims 1-23; examples 1	-04 <b>-</b> 28)		1–16			
	-	-/					
X Furti	ner documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family m	nembers are listed i	n annex.			
"A" docume	tegories of cited documents : ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance		lished after the inte I not in conflict with I the principle or the	the application but			
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention					
citation or other special reason (as specified)  'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  'P' document published prior to the international filing date but		cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.					
later ti	nan the priority date claimed	*&" document member					
	actual completion of the international search  5 March 2005	22/03/2	ne International sea	тог горол			
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer					
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glomm,	В				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2004/013934

		PCT/EP2004/013934		
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	EP 1 245 608 A (NOF CORPORATION) 2 October 2002 (2002-10-02) cited in the application paragraph '0011! - paragraph '0037! abstract; claims 1-6; examples 1-5	1-16		

#### **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Initiational Application No PCT/EP2004/013934

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family	Publication
			member(s)	date
EP 0850972 /	A 01-07-1998	US CA EP	5863521 A 2216015 A1 0850972 A1	26-01-1999 28-06-1998 01-07-1998
EP 1065193 /	Q 03-01-2001	BE AT DE EP	1012770 A3 272039 T 60012430 D1 1065193 A1	06-03-2001 15-08-2004 02-09-2004 03-01-2001
EP 0539167 /	A 28-04-1993	AU AU CA EP JP JP KR NO NO NZ	668841 B2 1168495 A 658231 B2 2718392 A 2080891 A1 0539167 A2 924747 A 3342060 B2 5214092 A 2003012697 A 233777 B1 924060 A 971085 A 244778 A	16-05-1996 01-06-1995 06-04-1995 22-04-1993 22-04-1993 28-04-1993 05-11-2002 24-08-1993 15-01-2003 01-12-1999 22-04-1993 22-04-1993 25-03-1994 20-04-1994
EP 1245608 A	A 02-10-2002	DE EP JP US US	60200495 D1 1245608 A1 2003221353 A 2002193640 A1 2003216602 A1	24-06-2004 02-10-2002 05-08-2003 19-12-2002 20-11-2003

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen PCT/EP2004/013934

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G65/00 C08G65/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK \ 7 \ C08G$ 

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

#### EPO-Internal

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 850 972 A (BASF CORPORATION) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Seite 3, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 9 Zusammenfassung; Ansprüche 1-8; Beispiele A-H	1–16
Х	EP 1 065 193 A (INEOS, NAAMLOZE VENNOOTSCHAP) 3. Januar 2001 (2001-01-03) Absatz '0015! - Absatz '0063! Zusammenfassung; Ansprüche 1-31	1-16
X	EP 0 539 167 A (ORTHO PHARMACEUTICAL CORPORATION) 28. April 1993 (1993-04-28) Seite 3, Zeile 14 - Seite 5, Zeile 51 Zusammenfassung; Ansprüche 1-23; Beispiele I-VI	1-16
	<del>-</del> /	

entnehmen	
ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedalum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdalum veröffentlicht worden ist	<ul> <li>'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist</li> <li>'&amp;' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  15. März 2005	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  22/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Glomm, B

X Siehe Anhang Patentfamilie

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen PCT/EP2004/013934

		1017 21 20	04/013934
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	dan T-#-	I Dots Anomaly 1
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen	uen ielle	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 245 608 A (NOF CORPORATION) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0011! - Absatz '0037! Zusammenfassung; Ansprüche 1-6; Beispiele 1-5		1-16

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic<del>hea</del>gen, uie zur seiben Patentfamilie gehören

In Internal Internal

						20047 013334
im Recherchenbe Ingeführtes Patentdo		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0850972	Α	01-07-1998	US CA EP	5863521 2216015 0850972	A1	26-01-1999 28-06-1998 01-07-1998
EP 1065193	Α	03-01-2001	BE AT DE EP	1012770 272039 60012430 1065193	T D1	06-03-2001 15-08-2004 02-09-2004 03-01-2001
EP 0539167	. A	28-04-1993	AU AU CA EP JP JP KR NO NO NZ	668841 1168495 658231 2718392 2080891 0539167 924747 3342060 5214092 2003012697 233777 924060 971085 244778 9208099	B2 A1 A2 A B2 A B1 A	16-05-1996 01-06-1995 06-04-1995 22-04-1993 22-04-1993 28-04-1993 22-04-1993 05-11-2002 24-08-1993 15-01-2003 01-12-1999 22-04-1993 25-03-1994 20-04-1994
EP 1245608	A	02-10-2002	DE EP JP US US	60200495 1245608 2003221353 2002193640 2003216602	A1 A A1	24-06-2004 02-10-2002 05-08-2003 19-12-2002 20-11-2003